

シリコン結晶成長におけるゲルマニウム添加による 微小欠陥および界面形状の制御に関する研究

著者	後藤 頼良
号	55
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第2697号
URL	http://hdl.handle.net/10097/56853

氏名・(本籍)	後 ^ご 藤 ^{とう} 頼 ^{らい} 良 ^ら
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2697号
学位授与年月日	平成24年3月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	シリコン結晶成長におけるゲルマニウム添加による微小欠陥 および界面形状の制御に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 宇田 聡 教授 寺前 紀夫 教授 飛田 博実 准教授 藤原 航三

論文目次

第1章 序論	1
第2章 Ge同時添加Si結晶における微小欠陥および光学特性の評価および制御	18
第3章 Ge添加Si結晶における界面形状変化の観察およびその形成機構の解析	42
第4章 総括	89

論文内容要旨

【第1章 序論】

バルクシリコン(Si)単結晶はトランジスタや太陽電池のような半導体デバイス用基板として身の回りの至る所で用いられている。近年では、IT社会の発達によりデバイスの高速化、高効率化といった性能の向上が求められており、基板としてのバルクSi単結晶の高性能化も必須となっている。その解決策の1つとしてゲルマニウム(Ge)の添加が試みられている。GeはSiと同じ14族に属する元素であり、Siに対して電気的には中性である。また、Si-Ge系の状態図は全率固溶型であり、Geの添加濃度によって、バンドギャップや電子移動度を変化させることができるため、デバイスの仕様用途に適した性能をもたせることができる。以前の我々の研究結果として、p型ドーパント(ホウ素またはガリウム)とGeを同時添加したSi単結晶において、デバイス電気特性の1つである少数キャリアライフタイムが向上するという結果が得られた一方で、Geを高濃度添加すると結晶成長途中でセル構造が形成されるという問題が生じた。SiGeバルク単結晶成長において、セル構造が形成される現象は一般的であり、Geを高濃度添加した良質なSiGe単結晶を得ることは困難であると考えられている。そこで、本研究では、バルク単結晶の高性能化に関す

る Ge 添加 Si 単結晶成長における Ge 添加による効果として、少数キャリアライフタイム改善のメカニズムの解明、および結晶成長過程におけるセル構造発生メカニズムの解明を目的とした。

【第2章 Ge 同時添加 Si 結晶における微小欠陥および光学特性の評価および制御】

高品質な Si 単結晶育成を目指し、Ge を同時添加した不純物添加 Si 単結晶成長における微小欠陥の評価、および同結晶における光学特性評価を行い、欠陥形成メカニズム、および少数キャリアライフタイムの改善メカニズムを解明することを目的とした。

Ge および p 型ドーパント (Ga または B) を同時添加した Si 単結晶を Czochralski 炉による引き上げ法 (CZ 法) により育成した。p 型ドーパント添加濃度は一定にし、Ge 添加濃度を系統的に変化させた結晶を複数育成した。Ge 添加による効果を比較するために、引き上げ速度などの結晶育成条件は各結晶育成において一定とし、育成後の結晶は一定固化率毎に切断してウェーハとした。欠陥評価の方法としては同固化率の各ウェーハに対し、Secco エッチャントを利用した選択的エッチング法を用いた。少数キャリアライフタイム測定には Surface Photovoltage 装置による少数キャリア拡散長測定を利用した。

Ge/Ga 同時添加 Si 単結晶ウェーハを Secco エッチャント中に立て掛けて静置することで、表面に放物線状のエッチング痕が観察できる。このエッチング痕はフローパターン欠陥 (FPD) と呼ばれ、結晶格子間の空孔が凝集した空孔クラスター型欠陥に起因するといわれている。Ge 濃度の異なるウェーハ毎に、単位面積あたりの FPD 数を FPD 密度として計測したところ、Ge 濃度の増加に伴って FPD 密度が減少した。一方、同ウェーハについて少数キャリアライフタイムを測定したところ、Ge 濃度の増加に伴って少数キャリアライフタイムは増加した。さらに、SEM-EDX による表面観察および FT-IR による格子間酸素濃度測定結果より、Ge 濃度の増加に伴って酸素を含む析出物の発生密度が増加し、格子間酸素濃度が減少することがわかった。以上の実験結果より、Ge 添加による少数キャリアライフタイム増加の原因を欠陥形成メカニズムに関連づけて考察した。Ge は Si に比べ共有結合半径が大きいこと、Si 結晶格子に置換した場合には歪みが生じる。その歪みを緩和するために格子内の空孔 (V) が Ge に隣接することで Ge-V 複合体を形成する。Ge-V 複合体は核形成サイトとして、格子内を拡散する格子間酸素 (O_i) をトラップすることで Ge-V- O_i 複合体として格子外へ析出し、格子間酸素濃度が減少する。この一連のプロセスに伴って、空孔の凝集が抑制されるために FPD 密度が減少したと考えられる。また、Ge-V- O_i 複合体の形成量の増加により、バンドギャップ間に不純物準位を形成するためにキャリア再結合中心となる A センター (V- O_i 欠陥) も減少するため、少数キャリアライフタイムが増加したと考えられる。

【第3章 Ge 添加 Si 結晶における界面形状変化の観察およびその形成機構の解析】

Ge を高濃度添加した Si 単結晶育成において問題となるのが、セル成長発生に伴う多結晶化である。このセル構造発生について、その場観察装置を用いた Si 結晶成長界面の観察によりそのメカニズムを解明し、高濃度不純物添加単結晶育成法の確立に役立つ有用な情報を得ることを目的として実験を行った。

高濃度 Ge 添加 Si 結晶成長における一方向凝固過程の界面形状観察には、その場観察装置を用い、Ge 濃度および結晶成長速度を変化させたときの界面形状変化の様子を観察した。

$\langle 100 \rangle$ 成長において、成長速度が小さい場合には成長界面形状が平坦なままで成長するが、成長速度が大きくなると界面不安定化に伴い表面に $\{111\}$ 安定面が現れ、ジグザグ状のファセット界面になることが知られている。Ge 添加濃度の増加に伴って、このジグザグファセット界面へと変化するために必要な成長速度が遅くなることがわかった。これは、成長の進行に伴う凝固潜熱の掃き出しに加えて、Ge の偏析による組成的過冷却によって界面不安定化が促進されているためであると考えられる。

また、ジグザグファセット界面の形成後、さらに成長が進行することによって、ファセットの山部分が優先的に成長し、谷部分に溝ができることで、柱状構造の連なったセル構造が形成されることが明らかとなった。ジグザグファセット界面からセル構造界面へと変化する過程を詳細に観察し解析を行ったところ、ジグザグファセット界面の山部分と谷部分で成長速度の差が生じていることがわかった。すなわち、谷部分の成長速度が山部分の成長速度よりも小さくなるため、谷部分に溝が形成されてセル構造界面が形成されることがわかった。このジグザグファセット界面の山部分と谷部分の成長速度差は Ge の偏析に起因すると考えられる。Ge が融液側に掃き出されると、界面のジグザグ形状により谷方向へと集中する。すなわち、谷部分では Ge がより多く偏析されるために山部分と谷部分で濃度差が生じ、それに伴い凝固点降下度に差が生じることになる。凝固点降下度の小さい山部分では与えられた過冷却に対する凝固駆動力の減少が小さいために、成長速度はほとんど影響を受けない。一方、Ge がより多く偏析する谷部分では凝固点降下度が大きいと、与えられた過冷却に対する凝固駆動力の減少が大きくなり、成長速度が大きく減少する。以上のことから、ジグザグファセット界面の形成により成長界面における Ge の偏析に局所的な差が生じることがセル構造形成の原因であるが明らかとなった。

一方で、 $\langle 111 \rangle$ 成長においては成長速度が大きくなっても界面形状が平滑に保たれ、セル構造が現れることはなかった。これは、成長界面が $\{111\}$ 安定面と一致するためであり、界面不安定化が起こっても界面形状が平滑となるために、局所的な Ge 濃度増加が起こらず、凝固点降下度が平滑面に沿って一樣になるので、凝固駆動力も面内で一定となりセル構造は形成されない。以上の結果より、 $\langle 111 \rangle$ 成長方位において CZ-Si 結晶成長を行えば、高品質な高濃度 Ge 添加 Si 単結晶育成が容易になると考えられる。

【第 4 章 総括】

本研究では Si バルク単結晶の高品質化を目指し、Ge 添加 Si 単結晶成長における結晶欠陥の制御および成長メカニズムの解明を行った。

Ge を同時添加した p 型ドーパント添加 Si 単結晶の結晶欠陥の評価および少数キャリアライフタイムの評価を行い、実験結果に基づいて欠陥発生メカニズムについてのモデルを立てて、Ge 添加が欠陥発生に及ぼす効果について明らかにした。また、不純物を高濃度添加した Si 単結晶育成上の問題となるセル構造の発生による多結晶化について、高濃度 Ge 添加 Si 単結晶成長の界面不安定化の過程を直接観察することに成功し、セル構造の発生メカニズムについて明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本研究では、太陽電池基板として Si バルク単結晶の高品質化を目指し、ゲルマニウム (Ge) 添加が欠陥形成や少数キャリア寿命に及ぼす影響の解明と Ge 添加が結晶成長過程の固液界面形状に及ぼす影響の解明を目的としている。

本論文は全 4 章で構成されている。

第 1 章では、序論として Ge 添加 Si 結晶の概要および先行研究を纏めて研究背景を述べ、結晶欠陥制御および固液界面形状制御に関する課題を設定した。

第 2 章では、Ge 添加 p 型 Si バルク単結晶を育成し、結晶欠陥と少数キャリア寿命の評価を行い、Ge 添加により FPD 欠陥と格子間酸素が減少し、少数キャリア寿命が改善されることを示した。これらの結果に基づき欠陥形成メカニズムのモデルを提示し、Ge 添加による欠陥形成メカニズムおよび少数キャリア寿命改善メカニズムを解明した。本研究により、Ge 添加が p 型 Si バルク単結晶の性能向上に寄与することを示した。

第 3 章では、結晶育成上の問題であるセル構造の発現に着目し、固液界面形状を直接観察することにより、セル構造の形成過程を明らかにした。組成的過冷却理論による界面不安定性の議論、固液界面形状と Ge 偏析に関する議論を通じてセル構造発現メカニズムを解明した。また、固液界面形状の異方性に着目し、{111} 成長ではセル構造が発現しないことを見出した。本研究により、高濃度不純物添加 Si バルク単結晶育成法に対する指針が得られた。

第 4 章では、本研究の総括として第 2 章および第 3 章の結果を纏め、学術的および工業的意義と今後の展望を述べた。

以上、本論文において、単結晶育成、欠陥評価、特性評価および固液界面観察実験を通じて、Ge 添加が Si バルク単結晶における欠陥形成および少数キャリア寿命に及ぼす影響を解明するとともに、固液界面形状の異方性を利用してセル構造の発現を抑制できることを示した。これらの研究は結晶成長分野での理学の発展に大きく寄与する成果であり、論文提出者が自立して研究活動を行うのに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。従って、後藤頼良君提出の博士論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。